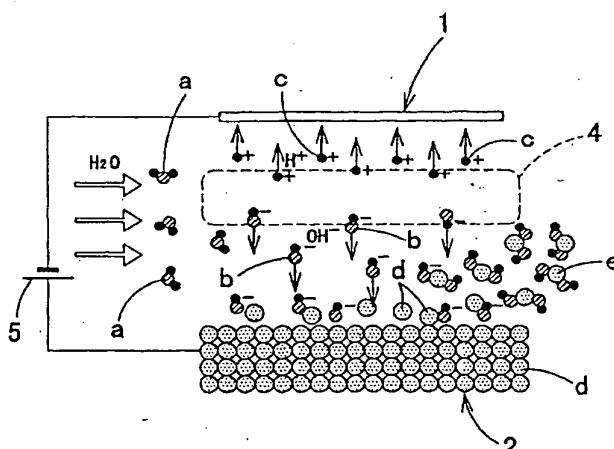


PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類7 H01L 21/3063, 21/304, 21/316, C25D 11/32, B08B 3/10		A1	(11) 国際公開番号 WO00/34995 (43) 国際公開日 2000年6月15日(15.06.00)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/06829</p> <p>(22) 国際出願日 1999年12月7日(07.12.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/347598 1998年12月7日(07.12.98) JP 特願平10/347599 1998年12月7日(07.12.98) JP</p> <p>(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP] 〒332-0012 埼玉県川口市本町4丁目1番8号 Saitama, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (73) 発明者/出願人(米国についてのみ) 森 勇藏(MORI, Yuzo)[JP/JP] 〒576-0033 大阪府交野市私市8丁目16番19号 Osaka, (JP) 石川俊夫(ISHIKAWA, Toshio)[JP/JP] 〒631-0046 奈良県奈良市西千代ヶ丘1丁目16番9号 Nara, (JP)</p> <p>(74) 代理人 柳野隆生(YANAGINO, Takao) 〒532-0003 大阪府大阪市淀川区宮原1丁目15-5 ノスクマードビル Osaka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54) Title: METHOD FOR MACHINING/CLEANING BY HYDROXIDE ION IN ULTRAPURE WATER</p> <p>(54) 発明の名称 超純水中の水酸化物イオンによる加工・洗浄方法</p> <p>(57) Abstract A highly efficient method for clean machining a work only by hydroxide ions in ultrapure water without leaving any impurities on the surface of the work, or cleaning the surface of a work by completely removing minute impurity metals adhering to the surface. Readhesion of impurity metals is prevented by increasing the density of hydroxide ions and by quickly removing the reaction substances produced when impurity metals are bonded to hydroxide ions from the surface. A work and a high-pressure nozzle are opposed to each other at a predetermined interval in an ultrapure water bath. An ion exchange material or catalyst material for increasing hydroxide ions is disposed between the surface of the work and the end of the nozzle opposed to the work. A voltage is applied between the nozzle serving as a cathode and the work serving as an anode. Ultrapure water is jetted from the nozzle to form a high-speed shear flow near the surface of the work, and hence hydroxide ions are supplied to the surface. Thus, material removal or oxide coating formation can be effected by chemical elution or oxidation by hydroxide ions, or minute impurity metals adhering to the surface of a work are separated and removed.</p>			



本発明は、超純水中の水酸化物イオンのみを用いて、材料表面に不純物を残さない清浄な加工、あるいは材料表面に付着した微細な不純物金属を完全に除去する洗浄が可能である。本発明は、水酸化物イオン密度を増加させ且つ水酸化物イオンと結合して生成した反応物質を表面から速やかに除去して、再付着を防止し、加工及び洗浄を高能率で行うのである。

超純水槽内に材料と高圧力ノズルとを所定の間隔を置いて配設し、該材料面とそれに対面するノズルの先端間に、水酸化物イオンを増加させるイオン交換材料又は触媒材料を設け、ノズルを陰極、材料を陽極として電圧を印加する。材料表面近傍にノズルから噴射した超純水の高速剪断流を発生させ、水酸化物イオンを材料表面に供給し、水酸化物イオンによる化学的溶出反応若しくは酸化反応によって材料の除去加工若しくは酸化被膜形成加工、あるいは材料表面に付着した微細な不純物金属を剥離し、除去するのである。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

A E	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	K Z	カザフスタン	R U	ロシア
A L	アルベニア	EE	エストニア	L C	セントルシア	S D	スードン
A M	アルメニア	ES	スペイン	L I	リヒテンシュタイン	S E	スウェーデン
A T	オーストリア	FI	フィンランド	L K	スリ・ランカ	S G	シンガポール
A U	オーストラリア	FR	フランス	L R	リベリア	S I	スロヴェニア
A Z	オゼルバイジャン	GA	ガボン	L S	レソト	S K	スロヴァキア
B A	ボズニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	L T	リトアニア	S L	シエラ・レオネ
B B	バルバドス	GD	グレナダ	L U	ルクセンブルグ	S N	セネガル
B E	ベルギー	GE	グルジア	L V	ラトヴィア	S Z	スワジラント
B F	ブルガリア	GH	ガーナ	MA	モロッコ	T D	チャード
B G	ブルガニア・ファン	GM	ガンビア	MC	モナコ	T G	トーキー
B J	ブルガリア	GN	ギニア	MD	モルドバ	T J	タジキスタン
B R	ブラジル	GW	ギニア・ビサオ	MG	マダガスカル	T Z	タンザニア
B Y	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	T M	トルクメニスタン
C A	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	T R	トルコ
C C	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	T T	トリニダッド・トバゴ
C G	コンゴー	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	U A	ウクライナ
C H	イスラ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	U G	ウガンダ
C M	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	U S	米国
C M	カーメルーン	IN	インド	NE	ニジニール	U Z	ウズベキスタン
C N	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	V N	ヴィエトナム
C R	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	Y U	ユーロースラビア
C J	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	Z A	南アフリカ共和国
C Y	キプロス	KE	ケニア	P L	ポーランド	Z W	ジンバブエ
C Z	チエコ	KG	キルギスタン	P T	ポルトガル		
D E	ドイツ	KP	北朝鮮	P R	ルーマニア		
D K	デンマーク	K R	韓国				

## 明細書

## 超純水中の水酸化物イオンによる加工・洗浄方法

## 5 技術分野

第1発明は、超純水中の水酸化物イオンによる加工方法に係わり、更に詳しくは超純水のみを用いて、そのイオン積を増大させて水酸化物イオンによって被加工物を除去加工若しくは酸化被膜形成加工することができる加工方法に関する。

第2発明は、特に半導体ウエハ等の被洗浄物の表面近傍に水酸化物イオンを供給し且つ超純水の高速剪断流を作り、被洗浄物表面に付着した微細な不純物金属を完全に除去することが可能な超純水中の水酸化物イオンによる洗浄方法に関する。

## 背景技術

近年、科学技術の発展のもとに新材料の開発が次々と進んでいるが、それらの新材料に対する有効な加工技術は未だ確立されておらず、常に新材料開発の後を追う立場となっている。

また、最近ではあらゆる機器の構成要素において微細化且つ高精度化が進み、サブミクロン領域での物作りが一般的となるにつれて、加工法自体が材料の特性に与える影響はますます大きくなっている。このような状況下では、従来の機械加工のように工具が被加工物を物理的に破壊しながら除去していく加工法では、加工によって被加工物に欠陥を多く生み出してしまうため、被加工物の特性は劣化する。従って、いかに材料の特性を損なうことなく加工を行うことができるかが問題となってくる。

この問題を解決する手段として先ず開発された特殊加工法に、化学研磨や電解加工、電解研磨がある。これらの加工法は従来の物理的な加工とは対照的に、化学的溶出反応を起こすことによって除去加工を行うものである。従って、塑性変形による加工変質層や転位等の欠陥は発生せず、前述の材料の特性を損なわずに加工を行うといった問題は解消される。

そして、更に注目されているのが、原子間の化学的な相互作用を利用した加工法である。これは、微粒子や化学反応性の高いラジカル等を利用したものである。これらの加工法は、被加工物と原子オーダでの化学反応により除去加工を行うため原子オーダの加工制御が可能である。この加工法の例としては、本発明者が開5 発したE E M (Elastic Emission Machining) (特開平1-236939号公報) やプラズマC V M (Chemical Vaporization Machining) (特開平1-125829号公報等) がある。E E Mは、微粒子と被加工物間の化学反応を利用したもので、材料の特性を損なうことなく原子オーダの加工を実現している。また、プラズマC V Mは、大気圧プラズマ中で生成したラジカルと被加工物とのラジカル10 反応を利用したもので、原子オーダの加工を実現している。

ところで、前述の電解加工や電解研磨では、従来は被加工物と電解液 (NaCl、NaNO<sub>3</sub>、HF、HCl、HNO<sub>3</sub>、NaOH等の水溶液) との電気化学的相互作用によって加工が進行するとされている。また、電解液を使用する限り、その電解液で被加工物が汚染されることは避けられない。

そこで、本発明者は、中性及びアルカリ性の電解液では水酸化物イオン (OH<sup>-</sup>) が加工に作用していると考え、それならば微量ながら水酸化物イオンが存在している水によっても加工はできるとの仮定に至り、また実験的にも加工可能性を確認し、特開平10-58236号公報にて、微量の不可避不純物を除き超純水のみを用い、これにイオン積を増大させる水酸化物イオン増加処理を施し、この水酸化物イオンの濃度が増大した超純水中に浸漬した被加工物を、水酸化物イオンによる化学的溶出反応若しくは酸化反応によって除去加工若しくは酸化被膜形成加工する加工方法を提案し、水酸化物イオン増加処理としてイオン交換機能又は触媒機能を有する固体表面での電気化学反応を利用することも提案している。これにより、超純水中の水酸化物イオンを利用して加工面に不純物を残さない清20 淨な加工を行うことができる斬新な加工方法が創出されたのである。この加工方法の用途は、半導体製造分野をはじめ、非常に広いと予測される。

しかし、超純水中に含まれる水酸化物イオン濃度は、非常に希薄で、25℃、1気圧において  $10^{-7} \text{ mol/l}$  程度であることは周知の事実であり、イオン交

換膜によって水酸化物イオン密度を増大させても高々  $10^3 \sim 10^4$  倍程度であつて、これは  $1\text{ mol}/1$  (1 N) の  $\text{NaOH}$  のイオン密度の  $1/10^4 \sim 1/10^3$  であり、実用的な加工を実現するには未だ加工速度は低すぎる。

一方、被洗浄物の表面に付着した微細な不純物金属を除去する洗浄方法としては、化学洗浄や物理洗浄がある。特に、半導体ウエハの表面にはサブミクロンオーダーの微細パターンの電子回路が形成されるため、その表面の金属汚染は、デバイスの性能に多大な影響を与えるとともに、歩留りを悪くし、コスト低減の妨げになる。そのため、各種の洗浄方法が提案され、実用化されている。

化学洗浄の代表例には、酸やフッ化水素による洗浄、またオゾン層の破壊で問題となっているフロン洗浄等が挙げられる。また、物理洗浄の代表例には、超純水中での超音波洗浄や、被洗浄物を冷却したり加熱したりして付着微粒子を収縮、膨張させて被洗浄物の表面から剥離する方法等が挙げられる。

しかし、被洗浄物界面での相互作用（一種の化学結合）により強固に付着している不純物金属若しくはイオン状態の不純物金属を、被洗浄物の表面に損傷を与える除去することは、容易ではなく、従来の洗浄方法は有効とは言えない。つまり、化学洗浄の場合には被洗浄物の表面を洗浄液で腐食させたり、また物理洗浄の場合には被洗浄物の表面に損傷を与えることになる。また、被洗浄物の表面から一度除去した異物が、その表面に再付着することもあり、非常に困難を伴うのである。

本発明者は、被洗浄物表面に化学結合を伴って付着した不純物金属を取り除くためには、被洗浄物表面上に所定の強さ以上の剪断流が必要であること、つまり剪断流の一定の速度勾配以上が必要であることを、理論的に予測し、実験において確認するとともに、超純水中の水酸化物イオンと不純物金属との化学的溶出反応を併用することが有効であることを見出したのである。しかし、前述のように超純水中に含まれる水酸化物イオン濃度は、非常に希薄であり、実用的な洗浄効率を実現するには不十分である。

## 発明の開示

このような従来技術の背景の下で、本発明者は材料の除去加工も、材料表面に強固に結合しあるいは付着した物質を除去する洗浄も、共通の課題を有しているとの認識に基づき、それらを一挙に解決して本発明を完成させたのである。

つまり、本発明の第1の目的は、被加工物の加工面上での水酸化物イオン密度を更に増加させるとともに、水酸化物イオンと結合した被加工物の原子を速やかに加工面から除去することによって加工速度を上げ、超純水中の水酸化物イオンを用いて被加工物の加工面に不純物を残さない清浄な加工が行える、真に理想的且つ現実的な超純水中の水酸化物イオンによる加工方法を提供する点にある。

そこで、前述の第1の目的を達成するため、第1発明は、超純水のみからなる加工槽内に被加工物と高圧力ノズルとを所定の間隔を置いて配設し、該被加工物の加工面とそれに対面する高圧力ノズルの先端間に、水酸化物イオンを増加させるイオン交換材料又は触媒材料を設け、前記高圧力ノズルを陰極、被加工物を陽極として電圧を印加し、被加工物の表面近傍に高圧力ノズルから噴射した超純水の高速剪断流を発生させるとともに、超純水から生成された水酸化物イオンを被加工物表面に供給し、水酸化物イオンによる化学的溶出反応若しくは酸化反応によって被加工物の除去加工若しくは酸化被膜形成加工をすることを特徴とする超純水中の水酸化物イオンによる加工方法を確立した。

ここで、前記高圧力ノズルの噴出口が円孔であるとポイント加工ができ、被加工物表面を任意形状に加工することが可能であり、また噴出口がスリット孔であるとライン加工ができ、被加工物表面を広い面積にわたり平面形状又は波形形状若しくは円筒面形状に加工することが可能である。また、前記高圧力ノズルによって発生した高速剪断流の後流側に回収手段を配設し、被加工物から除去した加工反応物質を回収してなると、除去した加工反応物質が被加工物表面に付着することを防止できるので好ましい。

以上にしてなる第1発明の超純水中の水酸化物イオンによる加工方法によれば、イオン交換材料によって水酸化物イオンを生成し、それを電界と高圧力ノズルから噴射される超純水の流れによって被加工物表面に効率良く供給することにより、被加工物表面近傍での水酸化物イオンの密度が高くなり、また水酸化物イオンと

被加工物原子との反応によって生成した加工反応物質を超純水の高速剪断流によって該表面から直ちに除去し、常に新しい加工表面を露出させてるので、加工速度が飛躍的に速くなる。また、高圧力ノズルによって必要な領域のみに所定の流れを発生できるため、加工装置の小型化が可能であり、十分に大きなギャップでの加工が可能であるので、流れを安定させるためのギャップ制御が極めて容易である。しかも、水酸化物イオンと被加工物原子の電気化学的作用による加工であるため、被加工物の特性を損なうことがなく、また電解加工等で使用する水溶液と違い超純水中には水素イオン、水酸化物イオン及び水分子のみが存在し、金属イオン等の不純物は存在しないので、外部からの不純物の遮断が完全であれば、完全に清浄な雰囲気中での加工が可能であり、更に超純水のみを使用するため加工コストの大幅な低減も可能である。

また、本発明の第2の目的は、制御された範囲及び分布を有する一定の速度勾配以上の剪断流を被洗浄物表面に沿って発生させるとともに、被洗浄物の洗浄面上での水酸化物イオン密度を増加させること或いは電界を利用してイオン状態の不純物金属に対しては剥離を促すことによって、前述の問題点を一挙に解決し、水中での超音波による洗浄等では除去することが困難な微細な不純物金属を完全に除去することができ、しかも除去した不純物金属が被洗浄物の表面に再付着することを防止し、洗浄を高能率で行うことが可能な超純水中の水酸化物イオンによる洗浄方法を提供する点にある。

そこで、前述の第2の目的を達成するため、第2発明は、超純水のみからなる洗浄槽内に被洗浄物と高圧力ノズルとを所定の間隔を置いて配設し、該被加工物の加工面とそれに対面する高圧力ノズルの先端間に、水酸化物イオンを増加させるイオン交換材料又は触媒材料を設け、被洗浄物の表面近傍に高圧力ノズルから噴射した超純水の高速剪断流を発生させるとともに、超純水から生成された水酸化物イオンを被洗浄物表面に供給し、被洗浄物表面に付着した微細な不純物金属を、水酸化物イオンとの化学的溶出反応と高速剪断流によって被洗浄物表面から剥離するとともに、除去した不純物金属を高速剪断流の流れによって被洗浄物表面に再付着することを防止したことを特徴とする超純水中の水酸化物イオンによ

る洗浄方法を確立した。

また、第2発明は、超純水のみからなる洗浄槽内に被洗浄物と高圧力ノズルとを所定の間隔を置いて配設し、前記高圧力ノズルを陰極、被洗浄物を陽極として電圧を印加し、被洗浄物の表面近傍に高圧力ノズルから噴射した超純水の高速剪断流を発生させるとともに、超純水中の水酸化物イオンを被洗浄物表面に供給し、被洗浄物表面に付着した微細な不純物金属を、水酸化物イオンとの化学的溶出反応と高速剪断流によって被洗浄物表面から剥離するとともに、除去した不純物金属を高速剪断流の流れによって被洗浄物表面に再付着することを防止したことを特徴とする超純水中の水酸化物イオンによる洗浄方法を確立した。

更に、第2発明は、超純水のみからなる洗浄槽内に被洗浄物と高圧力ノズルとを所定の間隔を置いて配設し、該被加工物の加工面とそれに対面する高圧力ノズルの先端間に、水酸化物イオンを増加させるイオン交換材料又は触媒材料を設け、前記高圧力ノズルを陰極、被洗浄物を陽極として電圧を印加し、被洗浄物の表面近傍に高圧力ノズルから噴射した超純水の高速剪断流を発生させるとともに、超純水から生成された水酸化物イオンを被洗浄物表面に供給し、被洗浄物表面に付着した微細な不純物金属を、水酸化物イオンとの化学的溶出反応と高速剪断流によって被洗浄物表面から剥離するとともに、除去した不純物金属を高速剪断流の流れによって被洗浄物表面に再付着することを防止したことを特徴とする超純水中の水酸化物イオンによる洗浄方法を確立した。

これら第2発明において、前記高圧力ノズルの噴出口が円孔であるとポイント洗浄ができ、また噴出口がスリット孔であるとライン洗浄ができ、被洗浄物表面を広い面積にわたり一様に洗浄することが可能である。また、本発明の洗浄方法では、前記高圧力ノズルによって発生した高速剪断流の後流側に回収手段を配設し、被洗浄物から除去した不純物金属を含む超純水を回収することが、除去した不純物金属が被洗浄物表面に再付着することを防止できるので好ましい。

以上にしてなる第2発明の超純水中の水酸化物イオンによる洗浄方法によれば、イオン交換材料によって水酸化物イオンを生成し、それを電界と高圧力ノズルから噴射される超純水の流れによって被洗浄物表面に効率良く供給することにより、

被洗浄物表面近傍での水酸化物イオンの密度が高くなり、また水酸化物イオンと被洗浄物表面に付着した不純物金属との反応によって生成した反応物質を超純水の高速剪断流によって該表面から直ちに除去し、また再付着を防止できるので、完全な清浄な雰囲気中での完全な洗浄ができるのである。特に、半導体分野で問題となっているシリコンウエハの金属汚染の洗浄には効果を発揮するのである。  
5 また、高圧力ノズルによって必要な領域のみに所定の流れを発生できるため、洗浄装置の小型化が可能であり、十分に大きなギャップでの洗浄が可能であるので、流れを安定させるためのギャップ制御が極めて容易である。しかも、水酸化物イオンと不純物金属の電気化学的作用による洗浄であるため、被洗浄物の特性を損  
10 なうことがないのである。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、第1発明の加工原理を説明するための概念図である。  
第2図は、本発明の加工及び洗浄装置の概念図である。  
15 第3図は、同じく加工及び洗浄装置の概念を示し、(a)は円孔の噴出口を有する高圧力ノズルを用いた加工及び洗浄装置の斜視図、(b)はスリット孔の噴出口を有する高圧力ノズルを用いた加工及び洗浄装置の斜視図をそれぞれ示している。  
第4図は、反応物質を回収する機能を備えたノズル構造を示した簡略断面図であり、(a)は垂直入射タイプの高圧力ノズルの周囲に回収板を配した構造、(b)は斜め入射タイプの高圧力ノズルの下流側に回収板を配した構造をそれぞれ示している。  
20 第5図は、高圧ノズルから被加工物表面又は被洗浄物表面に1mmのギャップで直角に超純水を噴出した場合の圧力と速度成分のシミュレーション結果を示し、(a)はZ方向速度成分、(b)は圧力分布、(c)はR方向速度成分をそれぞれ示している。  
第6図は、高圧ノズルから被加工物表面又は被洗浄物表面に2mmのギャップで直角に超純水を噴出した場合の圧力と速度成分のシミュレーション結果を示し、(a)はZ方向速度成分、(b)は圧力分布、(c)はR方向速度成分をそれぞれ

示している。

第7図は、高圧力の超純水供給システムの簡略配管図である。

第8図は、本発明の方法を採用した加工及び洗浄装置を一部破断して示した簡略斜視図である。

5 第9図は、イオン交換材料を使用した場合の電界強度と電解電流密度との関係を、イオン交換材料を使用しない超純水のみの場合と比較した結果を示すグラフである。

第10図は、銅と鉄について高圧力ノズルと被加工物間に流す電流密度を変化させた場合の加工速度の変化を示したグラフである。

10 第11図は、銅、錫、モリブデンの加工特性を示し、(a)は電流密度に対する加工速度の変化のグラフ、(b)は電流密度に対する電流効率の変化のグラフである。

15 第12図は、鉄、亜鉛、コバルト、ニッケルの加工特性を示し、(a)は電流密度に対する加工速度の変化のグラフ、(b)は電流密度に対する電流効率の変化のグラフである。

20 第13図は、シリコン単結晶の加工特性を示し、(a)は加工時間を30分に固定した電流密度に対する酸化膜厚のグラフ、(b)は電流密度を $0.65\text{ mA/cm}^2$ に固定した加工時間に対する酸化膜厚のグラフ、(c)は電流密度が $0.30\text{ mA/cm}^2$ 、 $0.65\text{ mA/cm}^2$ 、 $1.05\text{ mA/cm}^2$ の場合について加工時間に対する溶存酸素量のグラフである。

第14図は、各種材料の加工特性のまとめを示すグラフである。

第15図は、各種のイオン交換材料を用いて水酸化物イオンを増加させる実験と、予備加工実験を行うための装置の簡略断面図である。

25 第16図は、各種のイオン交換材料に対して測定した電界強度に対する電流密度のグラフである。

第17図は、陽極板としてPt、Al、Cu、Fe、Moの板を用い、陰極板としてPt板を用いた場合の電界強度に対する電流密度の結果を示すグラフである。

第18図は、陽極板としてMo、Fe及びCuの板を用いた場合の加工速度の電流密度依存性を示すグラフである。

第19図は、陽極板としてMo、Fe及びCuの板を用いた場合の電流効率の電流密度依存性を示すグラフである。

5 第20図は、第2発明の洗浄原理を説明するための概念図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施形態を添付図面に基づき詳細に説明する。先ず、第1発明の加工方法について説明するが、第2発明の洗浄方法も基本的には同じである  
10 で、以下の説明の大部分はそのまま第2発明にも適用できる。特に、第2発明において第1発明と異なる点は後述する。

第1図は、第1発明の加工原理を示し、第2図～第4図は第1発明の加工方法を実施するための加工装置の要部を示し、図中符号1は高圧力ノズル、2は被加工物、3は噴出口、4はイオン交換材料、5は電源をそれぞれ示している。

15 水酸化物イオン ( $\text{OH}^-$ ) は、電解加工で用いるNaOH等の電解液中だけでなく、単に超純水中にも微量 (25°Cにおいて  $10^{-7} \text{ mol/l}$ ) ではあるが存在する。しかし、超純水中の水酸化物イオンは微量であるので、実用的な加工を可能にするには、何らかの方法で水酸化物イオン密度を増大させなければならない。第1発明は、他の溶液を加えることなく、超純水中の水酸化物イオン密度を  
20 増大させて、極度に清浄化された環境での材料の加工を行うことがある。従って、第1発明の加工では被加工物表面の汚染は生じない。

第1発明の加工原理は、第1図に示すように、超純水中に配した被加工物2を陽極とし、被加工物2と対面して設けた陰極(高圧力ノズル1)との間にイオン交換材料4を配するとともに、被加工物2と陰極(高圧力ノズル1)とに電源5を接続した基本構造において、超純水中の水分子aをイオン交換材料4で水酸化物イオンbと水素イオンcに分解し、生成された水酸化物イオンを被加工物2と陰極(高圧力ノズル1)間の電界と、高圧力ノズル1から噴射された超純水の流れによって被加工物表面に供給して被加工物近傍の水酸化物イオンの密度を高め、

被加工物原子 d と水酸化物イオン b との反応によって生成された反応物質 e を超純水中に溶出し、この反応物質 e を被加工物 2 の表面に沿った超純水の剪断流れによって被加工物 2 の表面から除去することで除去加工を行い、又は被加工物原子と水酸化物イオンとの酸化反応によって被加工物表面に清浄な酸化被膜を形成 5 することで酸化被膜形成加工を行い、その集積によって目的とする形状を得るものである。

ここで、量子力学の相互作用を考慮に入れた計算機シュミレーションによって、被加工物表面に位置する被加工物原子に対して水酸化物イオンが接近すると、当該被加工物原子のバックボンドを作る電子密度が減少し、つまり結合力が弱くなり、やがて被加工物原子と水酸化物イオンとが反応して結合するとバックボンド 10 の結合力は最小になり、被加工物原子と水酸化物イオンとの結合力よりも小さくなることが確認されている。

つまり、加工工具となる水酸化物イオンを、被加工物表面近くに設置されたイオン交換機能又は触媒機能を有する固体表面での化学反応によって生成するので、 15 このような水酸化物イオンを発生する固体材料表面近傍の被加工物表面が優先的に加工され、この加工進行部を移動させれば被加工物 2 の表面を所望の表面形状に加工できるのである。また、水酸化物イオンを発生させるイオン交換材料の形状を被加工物表面に転写する、いわゆる転写加工も可能である。また、水酸化物イオンを発生させるインオ交換材料の形状が線状である場合には、板状材料の切 20 断加工が可能である。そして、水酸化物イオンの供給量等の加工パラメーターを調節することによって、材料表面で誘起される反応が酸化反応であるか、除去加工反応であるかを選択することが可能である。

第 1 図は、第 1 発明の超純水中の水酸化物イオンによる加工方法を実現するための加工装置を簡略して示したものであり、具体的には、第 2 図に示すように、 25 導電体で作製した高圧力ノズル 1 を被加工物 2 の表面に直角又は傾斜させて配置し、高圧力ノズル 1 の噴出口 3 から超純水を被加工物 2 の表面へ噴射する構造であり、更に高圧力ノズル 1 の先端周囲にはイオン交換材料 4 を取付け、そして前記高圧力ノズル 1 を陰極として電源 5 に接続するとともに、被加工物 2 が導電体

である場合には該被加工物 2 を陽極として電源 5 に直接接続する。また、被加工物 2 が絶縁体である場合には該被加工物 2 の背面に配した陽極に電源 5 を接続し、また被加工物 2 が半導体である場合には該被加工物 2 を陽極として電源 5 に直接接続するか又は該被加工物 2 の背面に配した陽極に電源 5 を接続する。尚、前記 5 高圧力ノズル 1 が絶縁体である場合には、該高圧力ノズル 1 の先端に陰極板を固定した上に前記イオン交換材料 4 を取付けるものとする。

前記高圧力ノズル 1 から噴射した超純水は、被加工物 2 の表面に到達した後、該表面に沿った高速剪断流となって流れる。前記イオン交換材料 4 で生成された水酸化物イオンは、前記高圧力ノズル 1 と被加工物 2 との間の電界と、高圧力ノズル 1 から噴射された超純水の流れによって被加工物 2 の表面に供給される。その結果、該被加工物 2 の表面近傍で水酸化物イオンの密度が高まり、被加工物原子と反応して加工反応物質を生成し、超純水中に溶出又は被加工物 2 の表面に付着した加工反応物質は、超純水の高速剪断流によって表面から除去されて加工が進行する。また、水酸化物イオンによって被加工物原子が酸化反応して酸化物を 10 成形する場合には、被加工物 2 の表面に酸化被膜を形成する酸化被膜形成加工となる。

第 3 図 (a) は、前記高圧力ノズル 1 が円筒状であり、前記噴出口 3 が円孔であるものであり、この場合は加工面上の微小領域にポイント状加工痕が形成され、その加工痕を連続させて被加工物 2 の表面を精密に自由曲面加工又は穴あけ加工 20 することが可能である。また、第 3 図 (b) は、前記高圧力ノズル 1 の前記噴出口 3 がスリット孔であるものであり、この場合は加工面上にライン状加工痕が形成され、被加工物 2 の表面を平坦に鏡面加工又は切断加工することが可能である。

また、第 4 図は、高圧力ノズル 1 の噴出口 3 から噴射し、被加工物原子と水酸化物イオンとが反応して生成した加工反応物質を含む超純水を、直ちに効率良く 25 回収する回収手段を設けたものである。第 4 図 (a) は、回収手段として、垂直入射タイプの高圧力ノズル 1 の先端部周囲に一定の間隔を置いて環状の回収板 6 を配置し、高圧力ノズル 1 と回収板 6 の間に加工反応物質を含む超純水が流れるようにしたものである。また、第 4 図 (b) は、回収手段として、斜め入射タイ

の高圧力ノズル1の超純水の下流側に一定の間隔を置いて部分的に回収板6を配置したものである。ここで、第4図(b)の斜め入射タイプでは、高圧力ノズル1を被加工物2に対して直角に配し、該高圧力ノズル1の内部の噴出口3を傾斜させたものを例示したが、高圧力ノズル1そのものを傾斜させても良い。

5 また、前記イオン交換材料4は、超純水中に配設したイオン交換機能を有する固体表面での電気化学反応を利用して、水分子を水酸化物イオンと水素イオンとに分解するものであり、イオン交換樹脂膜又は透水性の仕切膜間にイオン交換樹脂粒若しくは固体電解質を充填したものなどを利用できる。そして、イオン交換材料4の両側に陽極と陰極を配設して、固体表面で生成した水酸化物イオンを陽極側に、水素イオンを陰極側に引き寄せて分離し、陽極として用いた被加工物又は陽極の近傍に配設した被加工物を水酸化物イオンによって加工するのである。

10 また、触媒材料は、触媒機能を有する固体表面で水分子を励起若しくは活性化し、陽極と陰極間に印加した電圧によって水分子を電離若しくは解離させて水酸化物イオンを生成するものである。

15 ここで、第1発明の加工原理は、超純水中の水酸化物イオンによって被加工物を加工するのであるが、加工が化学的溶出反応による除去加工であるか、あるいは酸化反応による酸化被膜形成加工であるかは、水酸化物イオンの供給量などの加工パラメーターを調節することによって選択することが可能である。後述のように、被加工物2の材料によっても異なるが、加工が化学的溶出反応による除去

20 加工であるか、あるいは酸化反応による酸化被膜形成加工であるかは、イオン交換材料4を用いて水酸化物イオンを生成する場合には、高圧力ノズル1と被加工物2間に流す電流密度によって制御可能である。

次に、第1発明は、高圧力ノズル1から超純水を被加工物2の加工面に噴射し、水酸化物イオンを被加工物2の表面に供給するとともに、加工面に沿った剪断流を作り、被加工物2の表面での反応によって生成した加工反応物質を直ちに表面から除去し、常に新しい被加工物2の表面が露出するようにして加工速度を高めている。そこで、高圧力ノズルから噴射した超純水の流れが、ノズル直下近傍でどのようになるかを流体解析モデルを用いて数値計算した。

解析モデルはノズルを被加工物表面に対して直角な軸対称とし、非圧縮性流体近似の基でナビエ・ストークスの運動方程式を差分法によって数値的に解いた。計算は、ノズルの穴径を  $0.1\text{ mm}\phi$ 、外径を  $2\text{ mm}\phi$  とし、ノズル先端と被加工物表面間のギャップを  $1\text{ mm}$  及び  $2\text{ mm}$  の場合について行った。また、ノズル 5 への流体の供給圧力は  $1000$  気圧とした。それぞれのギャップにおいて圧力分布、ノズル穴方向 (Z 軸方向) 及び半径方向 (R 方向) の流れ分布を出した。第 5 図にギャップが  $1\text{ mm}$  の場合、第 6 図にギャップが  $2\text{ mm}$  の場合の結果を示している。

この計算結果より、解析領域における流体の粘性による圧力損失は約  $50$  気圧 10 程度であることが分かる。流入部では、約  $950$  気圧の動圧に相当するノズル穴方向の流れ (約  $450\text{ m/s}$ ) が発生しており (第 5 図 (a) 参照)、この流れは被加工物の表面近傍 (被加工物表面から約  $75\text{ }\mu\text{m}$ ) までほぼ直進した後、減速する。その際、被加工物の表面近傍で動圧が静圧に変換され、約  $950$  気圧の静圧が発生した後 (第 5 図 (b) 参照)、半径方向の流れとして動圧に再変換される 15 (第 5 図 (c) 参照)。半径方向の流れは、被加工物表面に沿って極めて薄く層状に発生しており (被加工物表面から約  $25\text{ }\mu\text{m}$  の範囲)、被加工物表面上の剪断流れを非常に効果的に発生できることが分かった。また、ギャップ  $1\text{ mm}$  の場合と  $2\text{ mm}$  の場合では、ほぼ同等の流れが発生しており、このことはギャップ制御が極めて容易であることを示している。本条件では、ギャップ  $1\text{ mm}$  と  $2\text{ mm}$  の場合とも、被加工物表面上の最大速度勾配は、 $100\text{ m/s} \cdot \mu\text{m}$  程度が得られている。

次に、前記高圧力ノズル 1 へ高圧力の超純水を供給するシステムを第 7 図に基づいて簡単に説明する。圧力発生用のポンプ 10 には、プランジャーポンプを使用する。また、加工用の超純水を直接ポンプで加圧すると、ポンプ内の摺動部で 25 発生するパーティクル等の汚染が問題となるため、PTFE 又は SUS 製のダイヤフラム又はブローズを介して加工用超純水を加圧するシステムを採用している。超純水の加圧部 11, 12 は 2 連となっており、一台のプランジャーポンプ 10 により市水を所定圧力に加圧し、それをレギュレータ 13 で 2 流路に分岐し、そ

それぞれバルブ 14, 15 を介して前記加圧部 11, 12 に接続している。一方、加工用超純水は、超純水供給装置 16 から各加圧部 11, 12 にそれぞれバルブ 17, 18 を介して接続している。そして、前記各加圧部 11, 12 は、内部を PTFE 又は SUS 製の隔膜 19, 20 で市水と超純水が分離されており、該隔膜 19, 20 を通じて市水の圧力で超純水を加圧し、各加圧部 11, 12 で加圧された超純水はバルブ 21, 22 を介して合流して前記高圧力ノズル 1 に供給される。また、前記バルブ 14 と加圧部 11 との間には排水用バルブ 23 が、前記バルブ 15 と加圧部 12 との間には排水用バルブ 24 が設けられている。これら全バルブは、電磁バルブを採用しコンピュータで開閉制御できるようになっている。

そして、この高圧力の超純水供給システムの運転は以下のようになっている。先ず、前記超純水供給装置 16 では、大気圧とほぼ同じ圧力の超純水が製造される。この超純水を連続的に加圧することは困難であるので、前述のシステムでは二つの加圧部 11, 12 で交互に超純水を大気圧から所定の圧力まで加圧し、高圧力ノズル 1 に連続的に高圧力の超純水を供給するようになっている。つまり、一方の加圧部 11 の系統では、バルブ 14, 21 を開き、バルブ 17, 23 を閉じて加圧した市水を加圧部 11 内に供給し、該加圧部 11 内で隔膜 19 を介して加圧された超純水が高圧力ノズル 1 へ供給され、他方の加圧部 12 の系統では、バルブ 15, 22 を閉じ、バルブ 18, 24 を開き、加圧部 12 から市水を排水しながら超純水供給装置 16 から加圧部 12 内へ超純水を供給する。ここで、バルブ 24 を開いて加圧部 12 内を大気圧に戻した後に、バルブ 18 を開き、超純水供給装置 16 が圧力破壊しないようにしている。次に、バルブ 18, 24 を閉じ、バルブ 15 を開いて加圧部 12 内に加圧した市水を供給し、超純水を加圧して供給圧力に達すると、バルブ 22 を開き、バルブ 21, 14 を閉じ、バルブ 23 を開いて加圧部 11 内の市水を排水して加圧部 11 内が大気圧になった後、バルブ 17 を開いて市水を排水しながら超純水供給装置 16 から超純水を加圧部 11 内に供給するのである。以後は、この繰り返しであり、各バルブの開閉タイミングはコンピュータ制御され、連続的に高圧力の超純水が高圧力ノズル 1 に供給

されるのである。

次に、第1発明の高速剪断流による加工方法を採用した加工装置の全体具体例を第8図に示している。この加工装置100は、上部に超純水を満たした加工槽101を有し、下部にX-Y-θ駆動系を内蔵した駆動機構部102を有し、加工槽101と駆動機構部102とは非磁性体の隔壁103で区画され、駆動系の摺動部から発生するパーティクル等によって加工槽101内が汚染されないようになっている。前記加工槽101内には、上部にZ軸駆動系104に接続された高圧力ノズル1を設け、下部に超純水静圧支持によって水平移動且つ回転可能に設けた試料台105を設け、それに被加工物2を固定し、前記高圧力ノズル1に10 対向させている。前記駆動機構部102には、X軸駆動系106とY軸駆動系107によって水平移動可能に設けたXYテーブル108を有し、該XYテーブル108にθ軸駆動系109を設けている。そして、前記試料台105の下面に固定した永久磁石110とθ軸駆動系109に固定した永久磁石111とを前記隔壁103を介して対面させて磁気的に結合し、X-Y-θ駆動系による変位を永久磁石111、永久磁石110を介して試料台105に伝達している。このように、各駆動系によって高圧力ノズル1と被加工物2とはX-Y-Z-θ軸方向に相対的に変位可能となり、高圧力ノズル1によって被加工物2を所定の形状に加工ができるようになっている。

そして、本加工装置100では、高圧力ノズル1から噴射される超純水と、試料台105の超純水静圧支持部から加工槽101内に流入する超純水と同量の超純水を加工槽101から液相分離して抜き取るシステムが備えられ、抜き取られた超純水は精製装置により、不純物濃度を極限まで低減させた後、再度静圧支持部に送られる。本システムにより、加工槽101内の構造物から溶出する極微量の金属イオン等の除去までが可能になっている。

25 最後に、各種の材料を実際に加工した実験結果を第9図～第14図に示している。先ず、第9図のグラフにはイオン交換材料4として強酸性陽イオン交換膜(デュポン社製、商品名「Nafion117」)を使用した場合の電界強度と電解電流密度との関係を、イオン交換材料4を使用しない超純水のみの場合と比較した結果を示

している。このグラフから、無処理の超純水中の水酸化物イオンの密度（25℃において $10^{-7}\text{ mol/l}$ ）に対して、イオン交換材料4を用いることによって水酸化物イオンの密度が約 $10^3\sim 10^4$ 倍に増加することが分かった。従って、イオン交換材料4を用いることによって加工速度が飛躍的に速くなることを意味している。そして、高圧力ノズル1から超純水を被加工物2に向けて噴射することによって、水酸化物イオンの被加工物表面への輸送作用と、加工反応物質を被加工物2の表面から除去し、常に新しい被加工物表面を露出させる露出作用が加わり、更に加工速度が速くなるのである。

第10図は、被加工物2として銅（Cu）と鉄（Fe）を選び、高圧力ノズル1と被加工物2間に流す電流密度を変化させた場合の加工速度の変化を示している。Cuは、電流密度を増加させると加工速度が急速に速くなり、電流密度が0から除去加工が始まる傾向を示している。一方、Feは、電流密度を増加させた場合、0から $2\text{ A/cm}^2$ 付近までは酸化被膜形成加工であるが、それ以上に電流密度を増加させると除去加工になり、電流密度の増加とともに加工速度がゆっくりではあるが速くなる傾向を示している。尚、ここで使用している加工速度の単位は、単位時間（min）当たり、単位面積（ $\text{cm}^2$ ）当たりに加工される体積（ $\text{mm}^3$ ）で示し、単位時間（min）当たりに加工される厚さ（ $\mu\text{m}$ ）に換算すると10倍した値になる。つまり、 $[\text{mm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min}] = 10 [\mu\text{m}/\text{m} \cdot \text{min}]$ である。このように材料によって加工特性が大きく異なることが分かったので、除去加工か酸化被膜形成加工かを制御して加工を行うための制御条件を見出すために、各種の材料の加工特性を調べた。その結果を以下に示す。

第11図は、Cuと同じ傾向を示す錫（Sn）とモリブデン（Mo）の加工特性を示し、第11図（a）は電流密度に対する加工速度の変化のグラフ、第11図（b）は電流密度に対する電流効率の変化のグラフである。Cu、Sn、Moとも、電流密度を増加させると除去加工の加工速度が増加する。

また、第12図は、Feと同じ傾向を示す亜鉛（Zn）とコバルト（Co）とニッケル（Ni）の加工特性を示し、第11図（a）は電流密度に対する加工速度の変化のグラフ、第11図（b）は電流密度に対する電流効率の変化のグラフ

である。この場合、電流密度が低い領域では、Zn、Co、NiともFeと同様に酸化被膜形成加工であるが、ある一定の電流密度を越えると除去加工に移行する。第12図のグラフは、前述の各種材料について除去加工の領域のみの加工速度を示したものであり、除去加工の領域にでは電流密度の増加に伴って加工速度5が徐々に速くなる傾向を示している。

また、第13図は、シリコン(Si)単結晶の加工特性を示したものである。第13図(a)は、加工時間を30分に固定した電流密度に対する酸化膜厚のグラフであり、加工速度が負の酸化被膜形成加工の領域に対応するものである。第13図(b)は、電流密度を0.65mA/cm<sup>2</sup>に固定した加工時間に対する10酸化膜厚のグラフである。第13図(c)は、電流密度が0.30mA/cm<sup>2</sup>、0.65mA/cm<sup>2</sup>、1.05mA/cm<sup>2</sup>の場合について加工時間に対する溶存酸素量のグラフである。これらのグラフから、Siは、電流密度の増加とともに酸化膜厚が厚く形成されるが、この酸化膜厚には電流密度の増加に対してピークがあることが分かり、その後の電流密度の増加につれて酸化膜厚が薄くなる傾15向を示している。また、加工時間を長くしても酸化膜厚の変化は少ないことも分かった。従って、電流密度を更に増加させれば、Si単結晶の場合にも酸化被膜形成加工から除去加工に移行することが確かな確率で推測される。また、Si単結晶と同様な加工特性の傾向を示す材料には、アルミニウム(A1)やチタン(Ti)があることも確認している。

以上20の各種の材料の加工特性をまとめたものが第14図のグラフである。このグラフでは、実験した電流密度の範囲を確認済み加工特性として示し、それ以上の電流密度の範囲を予想加工特性として示している。このグラフから分かるように、材料の種類によってCu型とFe型とSi型とに大別され、Cu型の加工特性は、電流密度が0から除去加工が始まり、Fe型とSi型の加工特性は電流密度が低い範囲では酸化被膜形成加工であるが、ある電流密度の閾値を越えると除去加工に移行し、その閾値はFe型よりもSi型の方がかなり大きい値である。

これらの実験により、電流密度を変化させることによって除去加工及び酸化被膜形成加工における加工速度を制御できるとともに、除去加工か酸化被膜形成加

工かの選択も制御できることが分かり、第1発明の有効性が確認された。

以上に説明した実験で、第1発明の加工原理を確認できたものの、実際に材料を実用化レベルの加工速度で加工するには更に水酸化物イオンの濃度を高め、電流密度を増加させる必要がある。そのため、各種のイオン交換材料について実験

5 した結果を以下に説明する。第15図は、実験装置200を示している。この実験装置200は、材質がPEEK樹脂からなる本体部201の内部に、超純水の流路202を形成し、該流路202内に陽極板203と陰極板204を正確に平行に固定し、陽極板203に接続した陽極リードピン205と陰極板204をに接続した陰極リードピン206とを本体部201から引き出し、前記陽極板203と陰極板204の間にはイオン交換材料207を保持している。超純水の流路202には、図示しない供給系から所定の流速で超純水を供給できるようになっている。また、前記陽極リードピン205と陰極リードピン206とは、図示しない直流電源に電流計を介して接続され、陽極板203と陰極板204間に直流電圧を印加している。ここで、前記陽極板203と陰極板204の間隔、即ち流路幅は0.8mmであり、流路に面した電極板の面積は1cm<sup>2</sup> (1cm×1cm) に設定し、超純水の流量は300ml/minとした。

第16図は、イオン交換材料として、前述の強酸性陽イオン交換膜A (Nafion 117)と、強酸性陽イオン交換膜B (荏原製作所社製、グラフト重合膜) 及び強塩基性陰イオン交換膜C (荏原製作所社製、グラフト重合膜) を用い、両電極板として白金 (Pt) を用いた場合の電界強度に対する電流密度の実験結果を、超純水のみの場合の理論値 (グラフ中 (1) で示す) と測定値 (グラフ中 (2) で示す) と共に示している。ここで、強酸性陽イオン交換膜Bは、ポリエチレンテレフタレート (PET) とポリエチレン (PE) の複合繊維 (径約16μm) の主鎖に、側鎖としてメタクリル酸グリシル (GMA) をグラフト重合させて作成したものである。グラフ中の (3) は、強酸性陽イオン交換膜Aを両電極に接触させないときの結果であり、(4)は同じイオン交換膜を陰極に接触させたときの結果である。また、グラフ中の (5) は、強塩基性陰イオン交換膜Cを両電極に接触させたときの結果であり、(6)は強酸性陽イオン交換膜Bを両電極に接触さ

せたときの結果である。この結果、強酸性陽イオン交換膜Bを用いたときの電流密度の最大値 $5.4\text{ A}/\text{cm}^2$ と強塩基性陰イオン交換膜Cを用いたときの電流密度の最大値 $1.8\text{ A}/\text{cm}^2$ は、イオン交換膜を用いない場合に比べて約1000倍の値となっており、また強酸性陽イオン交換膜Aを陰極に接触させたときの電流密度と比べても約30倍の値となっている。この結果は今後の開発の方向を定める上で大きな意味を有している。

次に、前述の実験によって最大の電流密度が得られた条件、即ち強酸性陽イオン交換膜Bを両電極に接触させた条件で、陽極板として各種の金属板を用いて加工実験を行った結果を第17図～第19図に示す。図17図には、陽極板としてAl、Cu、Fe、Moの板を用い、陰極板としてPt板を用いた場合の電界強度に対する電流密度の結果を、超純水のみの場合の理論値（水温25℃）と両極板がPt板の場合と共に示している。この結果、陽極にPtを用いた場合と金属材料であるCu、Mo、Feを用いた場合で得られた電流密度は、略同じオーダーであった。これに対して、陽極にAlを用いた場合の電流密度は最大でも $1.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ しか得られなかった。その理由は、電圧を印加するとAlの表面に酸化膜が形成され、電気抵抗が急激に増加して電圧を印加するとすぐに電流はゼロ付近に下がるためである。

この実験により、Cu、Mo、Feに関しては、 $1\text{ A}/\text{cm}^2$ の高電流密度で加工ができる事を確認できたが、この実験装置では加工によって生成したスラジが、超純水の流速が非常に小さいため電極表面やイオン交換材料に付着して、急激に電流を低下させるので、それ以上の加工は不能になった。この問題に対しては、前述のように被加工物（陰極板）の表面に沿って超純水の高速剪断流を形成し、水酸化物イオンと反応して生成した反応物質を速やかに加工表面から除去することによって解決できる。

また、第18図及び第19図は、陽極板としてMo、Fe及びCuの板を用いた場合の加工速度と電流効率の電流密度依存性について実験した結果をそれぞれ示したものである。第18図から、Mo、Fe及びCuは、共に電流密度に対してリニアに加工速度が大きくなっているのがわかる。また、第19図から、Mo

は  $4.0 \text{ mA/cm}^2$  以上の電流密度では約 50 % の電流効率であり、Fe はばらつきがあるものの、 $1 \text{ A/cm}^2$  以上の電流密度では約 5 % の電流効率であり、Cu はそれよりも遙かに高い約 90 % の電流効率であることがわかる。

次に、第 2 発明を説明する。第 20 図は、第 2 発明の洗浄原理を示し、図中符号 7 は被洗浄物を示し、その他の構成は第 1 発明のものと全く同じである。つまり、第 2 発明の洗浄方法を実施するための洗浄装置は、前記加工装置と同一である。第 2 発明においても、他の溶液を加えることなく、超純水中の水酸化物イオン密度を増大させて、極度に清浄化された環境での材料の洗浄を行うことがある。第 1 発明で説明した内容は、被加工物 2 の代わりに被洗浄物 7 と置き換えることによって、第 2 発明でも大部分はそのまま適用できる。

第 2 発明の洗浄原理は、第 20 図に示すように、超純水中に配した被洗浄物 7 を陽極とし、被洗浄物 7 と対面して設けた陰極（高圧力ノズル 1）との間にイオン交換材料 4 を配するとともに、被洗浄物 7 と陰極（高圧力ノズル 1）とに電源 5 を接続した基本構造において、超純水中の水分子 a をイオン交換材料 4 で水酸化物イオン b と水素イオン c に分解し、生成された水酸化物イオンを被洗浄物 7 と陰極（高圧力ノズル 1）間の電界と、高圧力ノズル 1 から噴射された超純水の流れによって被洗浄物表面に供給して被洗浄物近傍の水酸化物イオンの密度を高め、被洗浄物原子 f に付着した不純物金属 g と水酸化物イオン b との反応によって生成された反応物質 h を超純水中に溶出し、また高速剪断流によって被洗浄物表面と不純物金属 g との結合を切って剥離し、この反応物質 h を被洗浄物 7 の表面に沿った超純水の剪断流れによって被洗浄物 7 の表面から除去することで洗浄を行うのである。また、不純物金属が正イオン状態である場合には、被洗浄物を陽極とすることによって、電気的な反発力をを利用して被洗浄物表面からの不純物金属の剥離を促すことが可能である。

次に、被洗浄物表面に化学結合を伴って付着した微粒子を取り除くためには、被洗浄物表面上にどの程度の剪断流の強さ（速度勾配）が必要であるかを見積もった。粒径  $0.1 \mu\text{m}$  の  $\text{ZrO}_2$  微粒子を Si (100) 表面に超純水中で吸着させ、この表面上に様々な強さの超純水の剪断流を作用させた時、微粒子が Si

表面から除去される様子を光学顕微鏡により観察した。その結果、 $5 \text{ m/s} \cdot \mu \text{m}$ 程度の速度勾配を越えると効果的な微粒子の除去が進行することが分かった。この結果から、洗浄には一定の速度勾配以上の剪断流が必要であることが判ったが、その下限は被洗浄物の材質と、付着微粒子の種類及び粒径によって変わること 5 とが予想される。しかし、高圧力ノズル 1 による高速剪断流と、前述のイオン交換材料 4 による水酸化物イオン密度の増加手段や、被洗浄物を陽極として電圧を印加する手段を併用することによって、必要な剪断流の速度勾配を減少させることは可能である。

前記高圧力ノズル 1 から噴射した超純水は、被洗浄物 7 の表面に到達した後、 10 該表面に沿った高速剪断流となって流れる。前記イオン交換材料 4 で生成された水酸化物イオンは、前記高圧力ノズル 1 と被洗浄物 7 との間の電界と、高圧力ノズル 1 から噴射された超純水の流れによって被洗浄物 7 の表面に供給される。その結果、該被洗浄物 7 の表面近傍で水酸化物イオンの密度が高まり、被洗浄物表面に付着した不純物金属と反応して反応物質を生成し、超純水中に溶出又は被洗 15 浄物 7 の表面に付着したまま反応物質は、超純水の高速剪断流によって表面から除去されて洗浄が進行する。ここで、第 4 図において回収手段として設けた回収板 6 によって、不純物金属と水酸化物イオンとが反応して生成した反応物質を含む超純水を、直ちに効率良く回収するのである。また、前記同様に、高圧力ノズル 1 から噴射した超純水の剪断流により、被洗浄物 7 の表面に付着した不純物金属と反応によって生成した反応物質を直ちに表面から除去し、被洗浄物表面から 20 除去された反応物質の再付着を防止するものである。

以上説明した第 2 発明では、高圧力ノズル 1 からの超純水の噴射による被洗浄物 7 の表面に沿った高速剪断流と併用して、イオン交換材料 4 による水酸化物イオンの増加手段と、被洗浄物 7 を陽極として電圧を印加する手段を用いたが、何れか一方を省略した洗浄方法でも洗浄効率は落ちるが洗浄目的によっては使用することができる。

#### 産業上の利用可能性

以上のように、本発明の超純水中の水酸化物イオンによる加工・洗浄方法は、超純水のみを用いて完全に清浄な雰囲気中での加工及び洗浄が可能であるので、特に半導体ウエハ等の原子レベルでの加工や、表面に強固に付着した金属微粒子あるいは金属イオンの洗浄に利用できる。つまり、本発明は集積度が非常に高く  
5 且つ信頼性の高い電子デバイスを製造する半導体産業分野を始めとして、超精密、超清浄なものを扱うあらゆる産業分野に寄与するものである。

## 請求の範囲

1. 超純水のみからなる加工槽内に被加工物と高圧力ノズルとを所定の間隔を置いて配設し、該被加工物の加工面とそれに対面する高圧力ノズルの先端間に、水酸化物イオンを増加させるイオン交換材料又は触媒材料を設け、前記高圧力ノズルを陰極、被加工物を陽極として電圧を印加し、被加工物の表面近傍に高圧力ノズルから噴射した超純水の高速剪断流を発生させるとともに、超純水から生成された水酸化物イオンを被加工物表面に供給し、水酸化物イオンによる化学的溶出反応若しくは酸化反応によって被加工物の除去加工若しくは酸化被膜形成加工をすることを特徴とする超純水中の水酸化物イオンによる加工方法。
2. 前記高圧力ノズルの噴出口が円孔である請求の範囲第1項記載の超純水中の水酸化物イオンによる加工方法。
3. 前記高圧力ノズルの噴出口がスリット孔である請求の範囲第1項記載の超純水中の水酸化物イオンによる加工方法。
4. 前記高圧力ノズルによって発生した高速剪断流の後流側に回収手段を配設し、被加工物から除去した加工反応物質を回収してなる請求の範囲第1項又は第2項又は第3項記載の超純水中の水酸化物イオンによる加工方法。
5. 超純水のみからなる洗浄槽内に被洗浄物と高圧力ノズルとを所定の間隔を置いて配設し、該被加工物の加工面とそれに対面する高圧力ノズルの先端間に、水酸化物イオンを増加させるイオン交換材料又は触媒材料を設け、被洗浄物の表面近傍に高圧力ノズルから噴射した超純水の高速剪断流を発生させるとともに、超純水から生成された水酸化物イオンを被洗浄物表面に供給し、被洗浄物表面に付着した微細な不純物金属を、水酸化物イオンとの化学的溶出反応と高速剪断流によって被洗浄物表面から剥離するとともに、除去した不純物金属を高速剪断流の流れによって被洗浄物表面に再付着することを防止したことを特徴とする超純水中の水酸化物イオンによる洗浄方法。
6. 前記高圧力ノズルの噴出口が円孔である請求の範囲第5項記載の超純水中の水酸化物イオンによる洗浄方法。

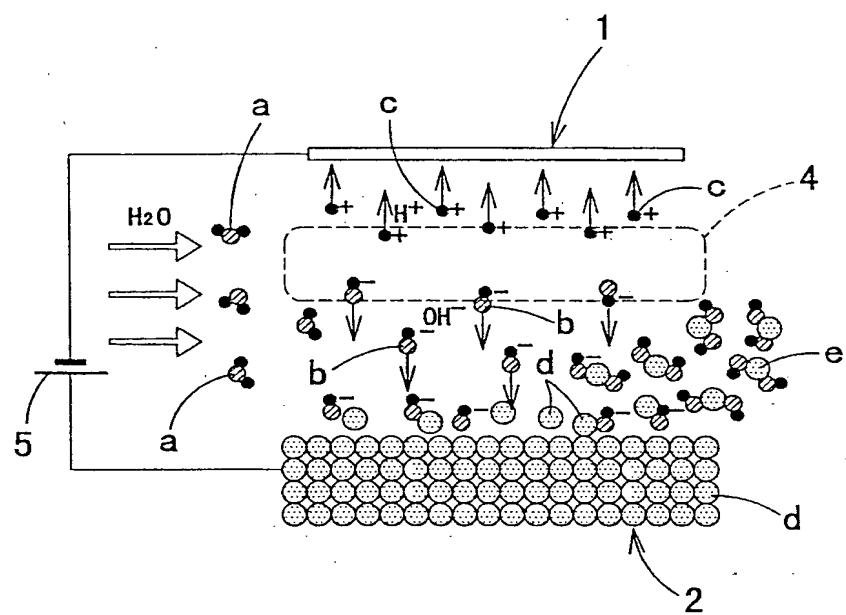
7. 前記高圧力ノズルの噴出口がスリット孔である請求の範囲第5項記載の超純水中の水酸化物イオンによる洗浄方法。
8. 前記高圧力ノズルによって発生した高速剪断流の後流側に回収手段を配設し、被洗浄物から除去した不純物金属を回収してなる請求の範囲第5項又は第6項又5は第7項記載の超純水中の水酸化物イオンによる洗浄方法。
9. 超純水のみからなる洗浄槽内に被洗浄物と高圧力ノズルとを所定の間隔を置いて配設し、前記高圧力ノズルを陰極、被洗浄物を陽極として電圧を印加し、被洗浄物の表面近傍に高圧力ノズルから噴射した超純水の高速剪断流を発生させるとともに、超純水中の水酸化物イオンを被洗浄物表面に供給し、被洗浄物表面に付着した微細な不純物金属を、水酸化物イオンとの化学的溶出反応と高速剪断流によって被洗浄物表面から剥離するとともに、除去した不純物金属を高速剪断流の流れによって被洗浄物表面に再付着することを防止したことを特徴とする超純水中の水酸化物イオンによる洗浄方法。  
10. 前記高圧力ノズルの噴出口が円孔である請求の範囲第9項記載の超純水中15の水酸化物イオンによる洗浄方法。
11. 前記高圧力ノズルの噴出口がスリット孔である請求の範囲第9項記載の超純水中の水酸化物イオンによる洗浄方法。
12. 前記高圧力ノズルによって発生した高速剪断流の後流側に回収手段を配設し、被洗浄物から除去した不純物金属を回収してなる請求の範囲第9項又は第120項又は第11項記載の超純水中の水酸化物イオンによる洗浄方法。
13. 超純水のみからなる洗浄槽内に被洗浄物と高圧力ノズルとを所定の間隔を置いて配設し、該被加工物の加工面とそれに対面する高圧力ノズルの先端間に、水酸化物イオンを増加させるイオン交換材料又は触媒材料を設け、前記高圧力ノズルを陰極、被洗浄物を陽極として電圧を印加し、被洗浄物の表面近傍に高圧力ノズルから噴射した超純水の高速剪断流を発生させるとともに、超純水から生成された水酸化物イオンを被洗浄物表面に供給し、被洗浄物表面に付着した微細な不純物金属を、水酸化物イオンとの化学的溶出反応と高速剪断流によって被洗浄物表面から剥離するとともに、除去した不純物金属を高速剪断流の流れによって25

被洗浄物表面に再付着することを防止したことを特徴とする超純水中の水酸化物イオンによる洗浄方法。

14. 前記高圧力ノズルの噴出口が円孔である請求の範囲第13項記載の超純水中の水酸化物イオンによる洗浄方法。
- 5 15. 前記高圧力ノズルの噴出口がスリット孔である請求の範囲第13項記載の超純水中の水酸化物イオンによる洗浄方法。
16. 前記高圧力ノズルによって発生した高速剪断流の後流側に回収手段を配設し、被洗浄物から除去した不純物金属を回収してなる請求の範囲第13項又は第14項又は第15項記載の超純水中の水酸化物イオンによる洗浄方法。

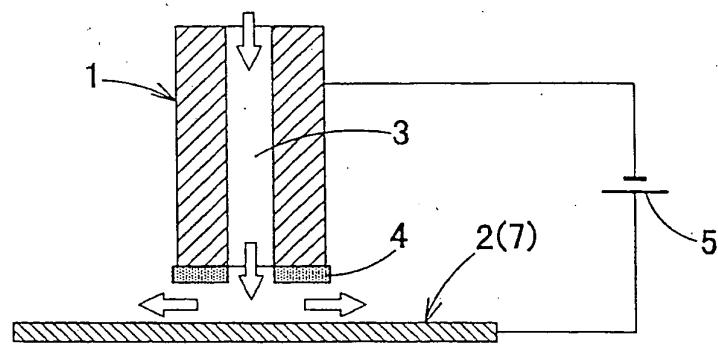
1 / 17

## 第 1 図

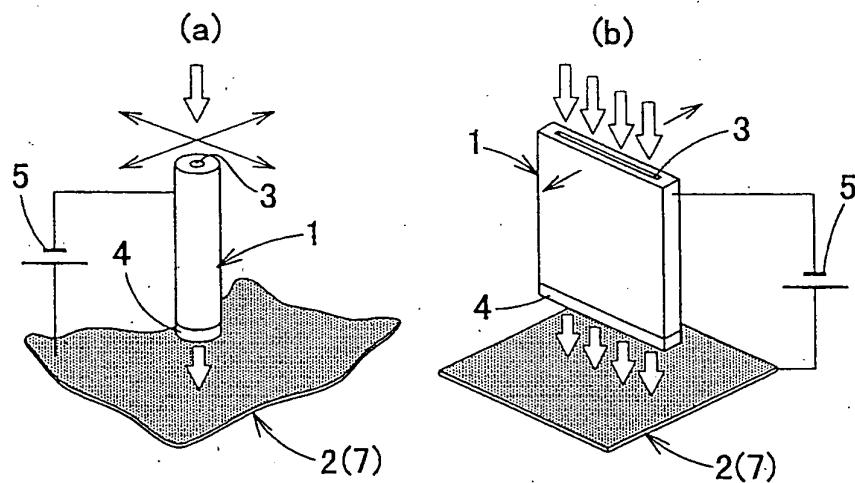


2/17

## 第 2 図



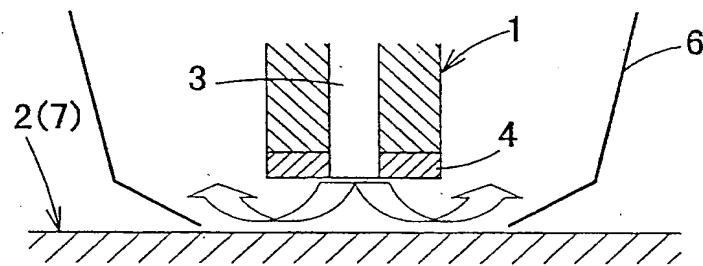
## 第 3 図



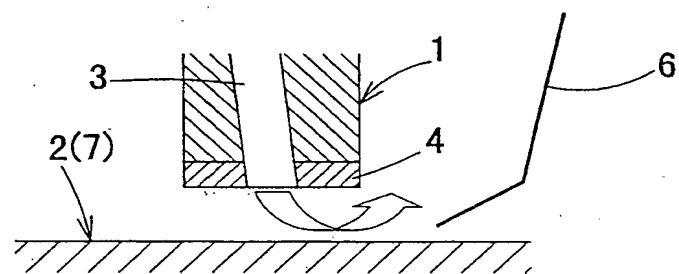
3/17

## 第 4 図

(a)

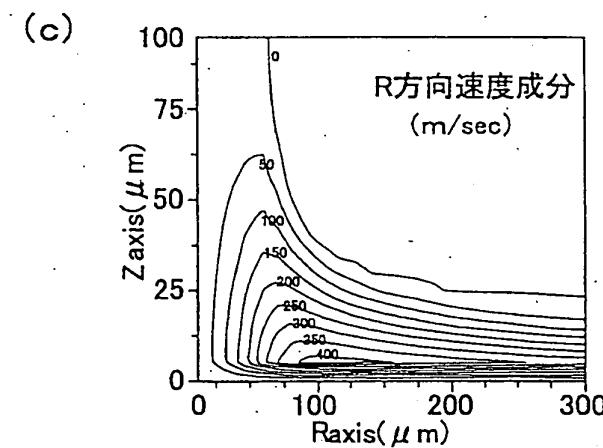
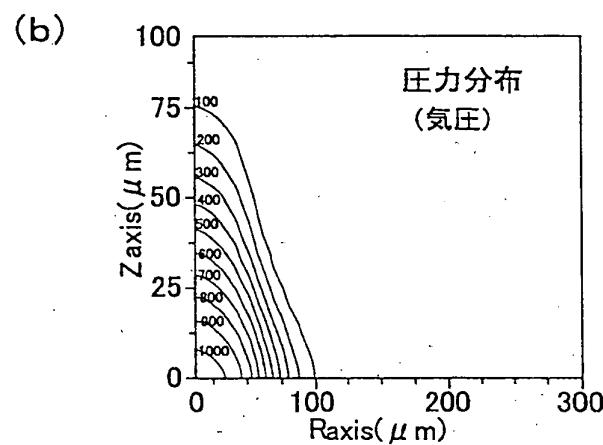
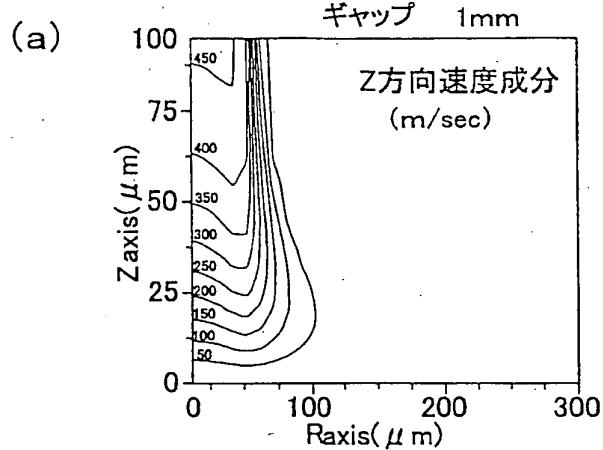


(b)



4/17

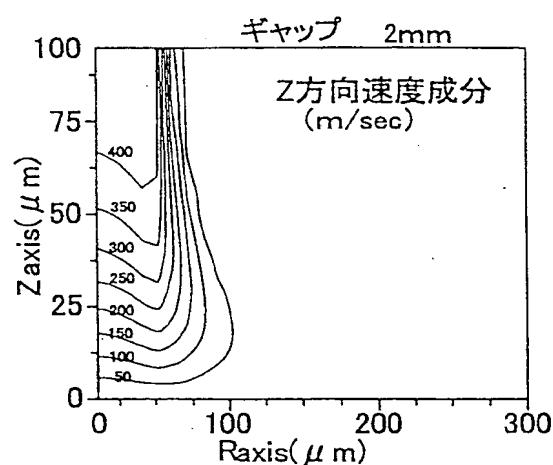
## 第 5 図



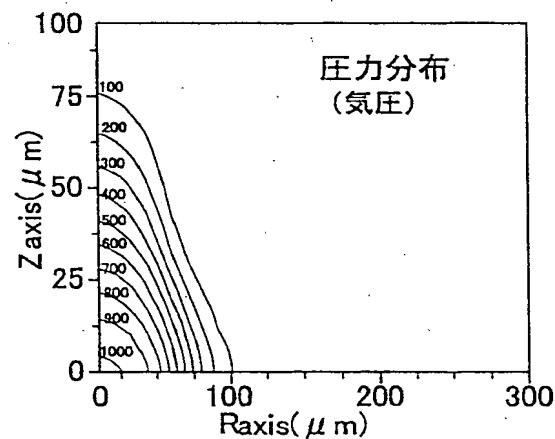
5/17

## 第 6 図

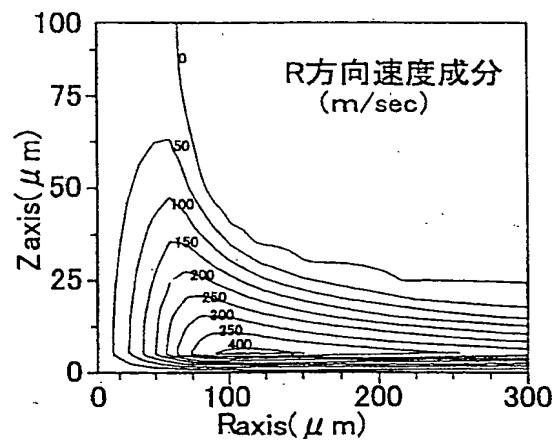
(a)



(b)

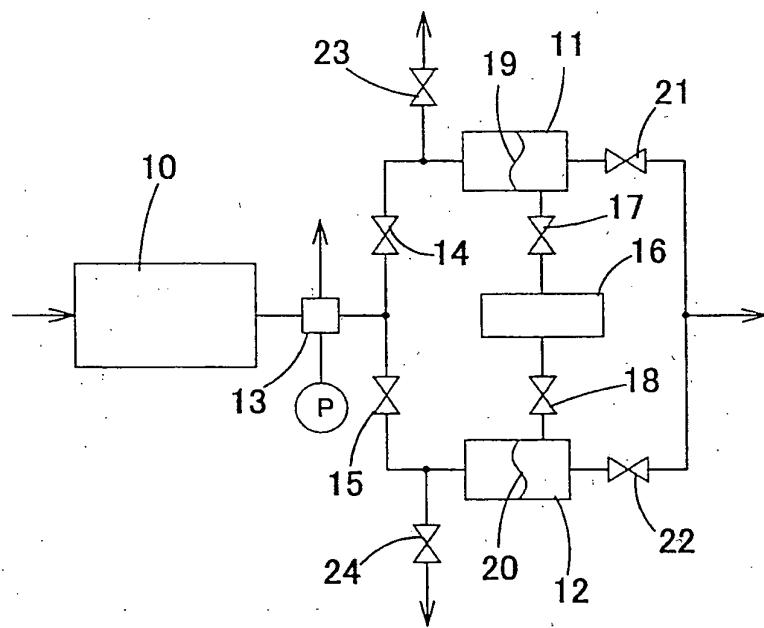


(c)



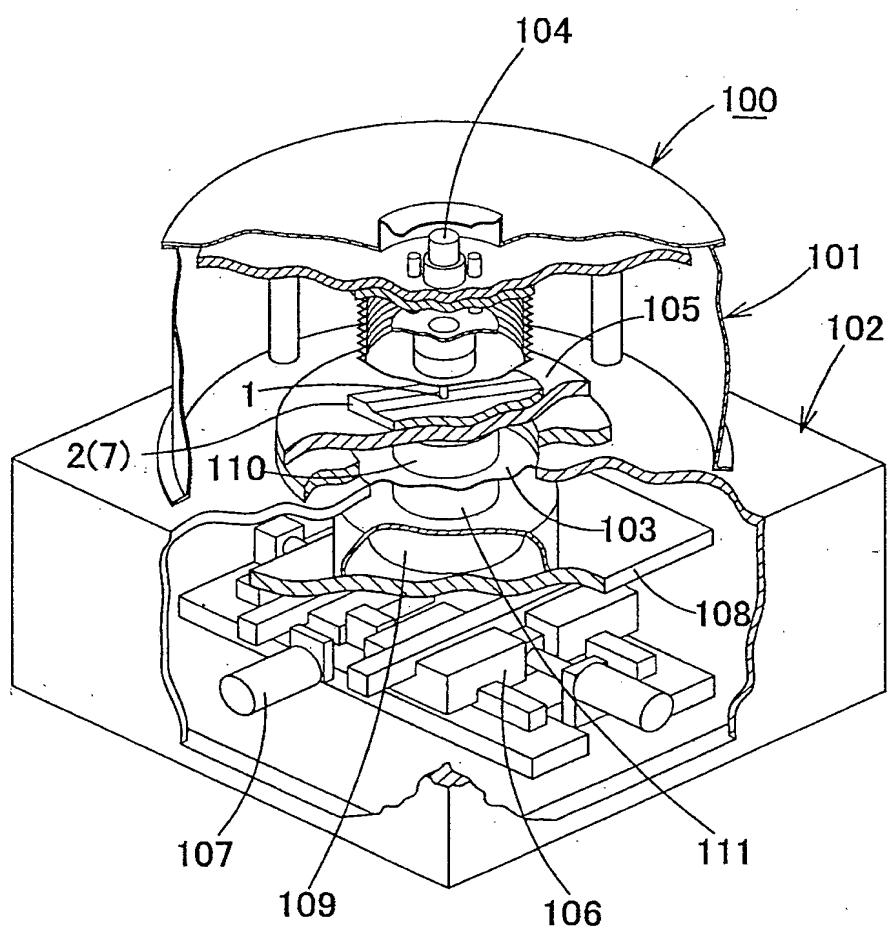
6/17

## 第 7 図



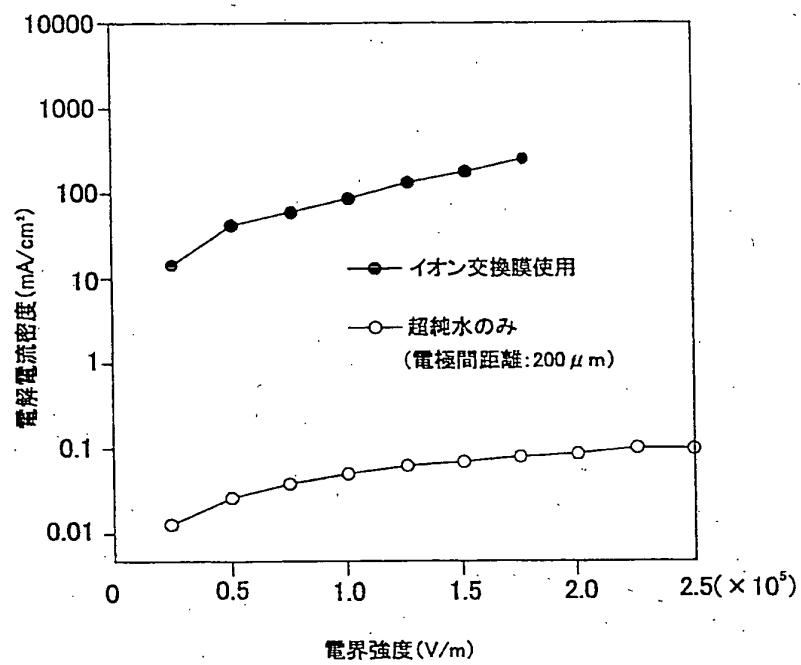
7/17

## 第 8 図



8/17

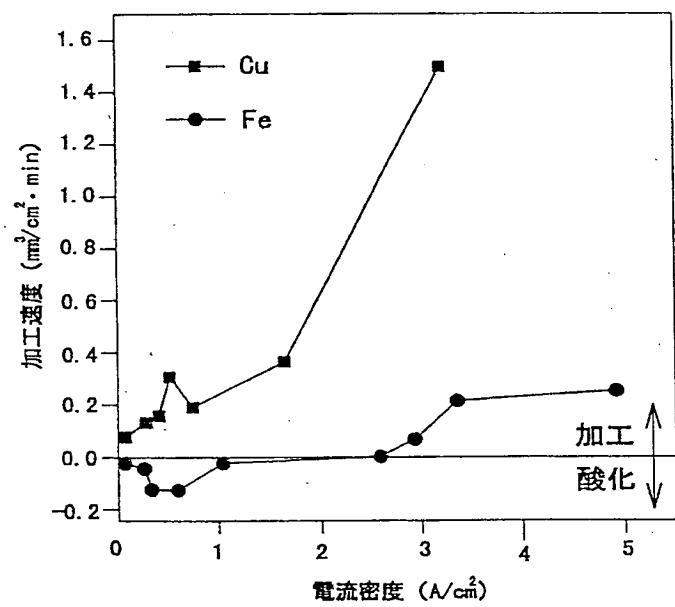
## 第 9 図



9/17

## 第 10 図

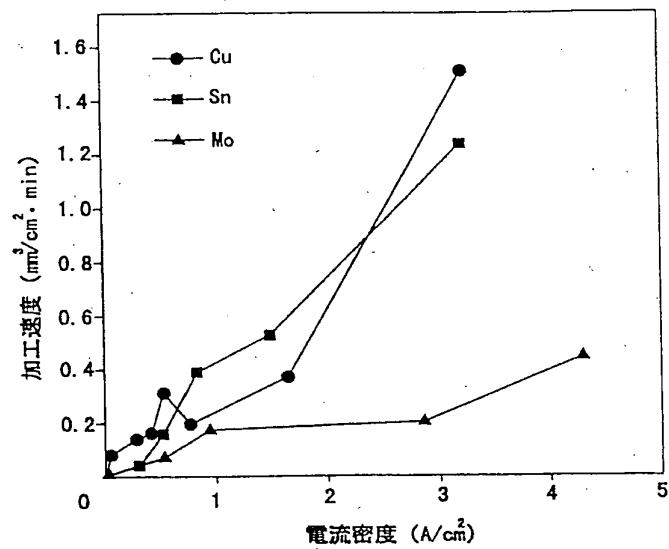
Cu, Feの電流密度と加工速度の関係



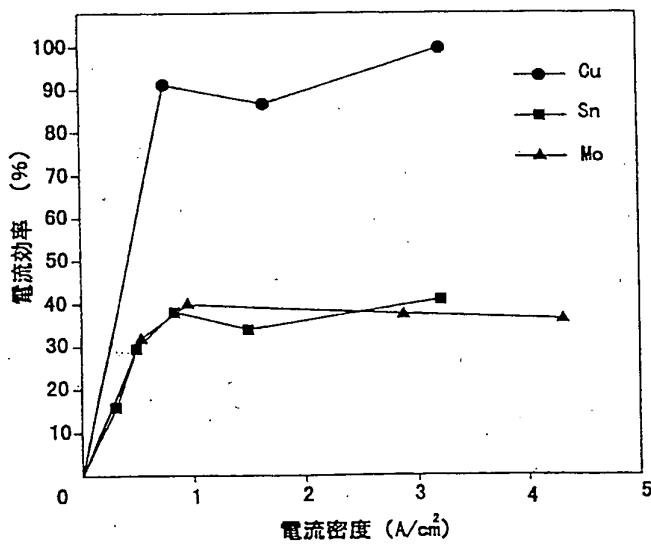
10/17

## 第 11 図

(a)



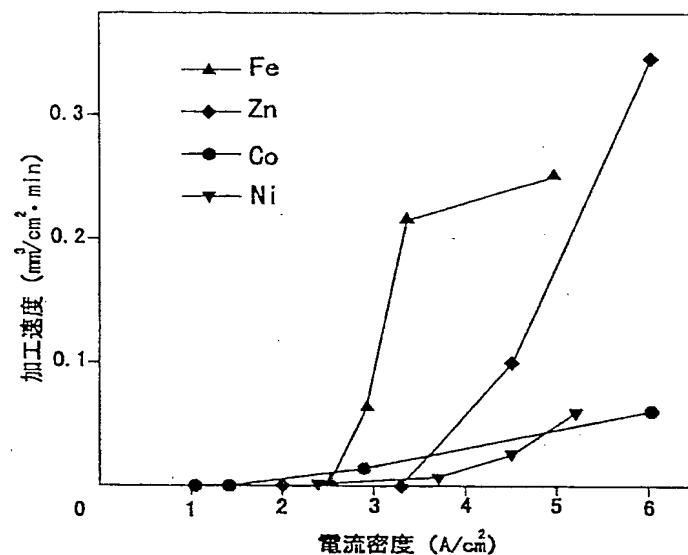
(b)



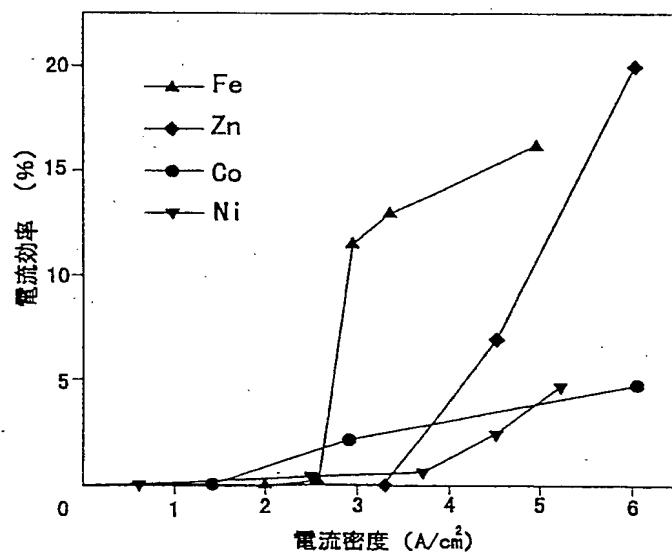
11/17

## 第 12 図

(a)



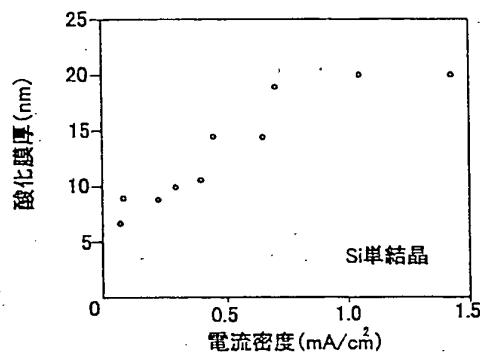
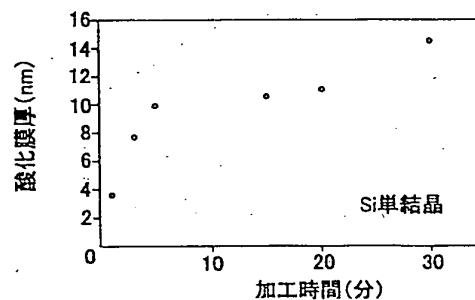
(b)



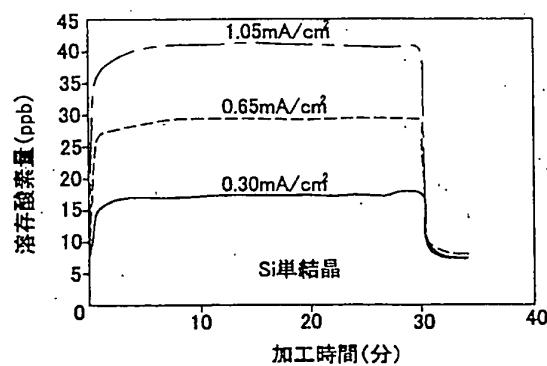
12/17

## 第 13 図

(a) 電流密度と酸化膜厚さ(30min)

(b) 電圧印加時間と酸化膜厚さ(0.65mA/cm<sup>2</sup>)<sup>2</sup>

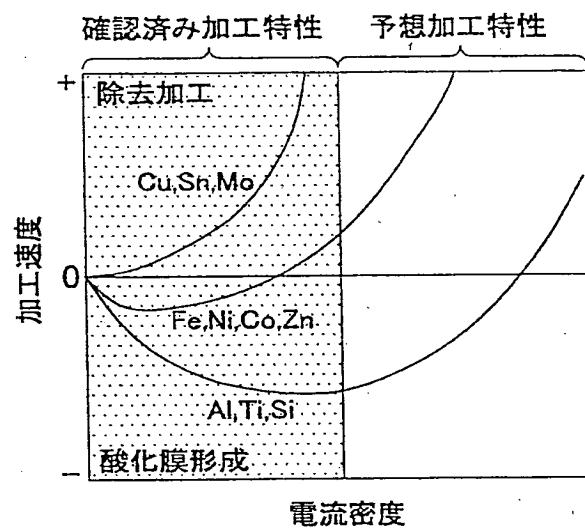
(c) 溶存酸素濃度の時間変化



13/17

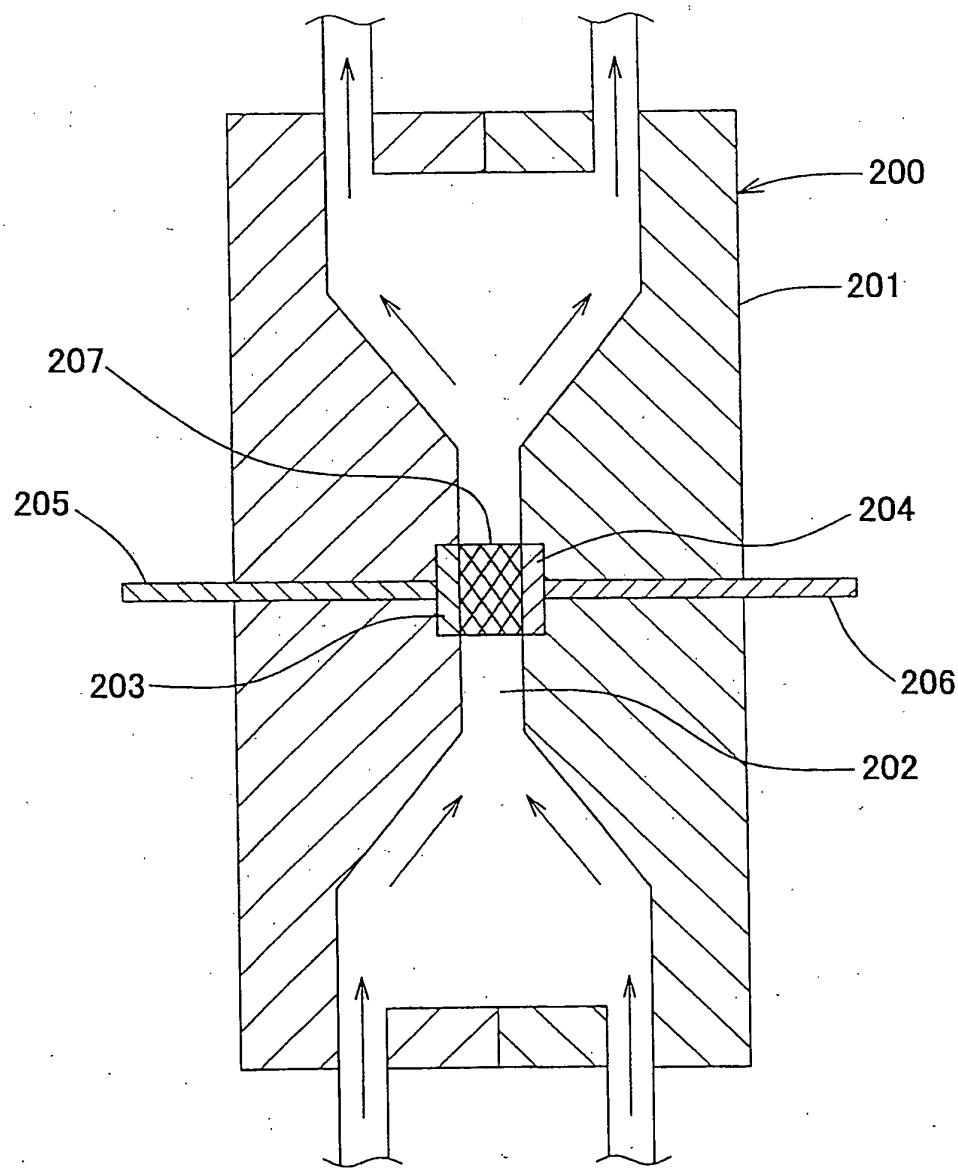
## 第 14 図

加工実験より得られた加工特性



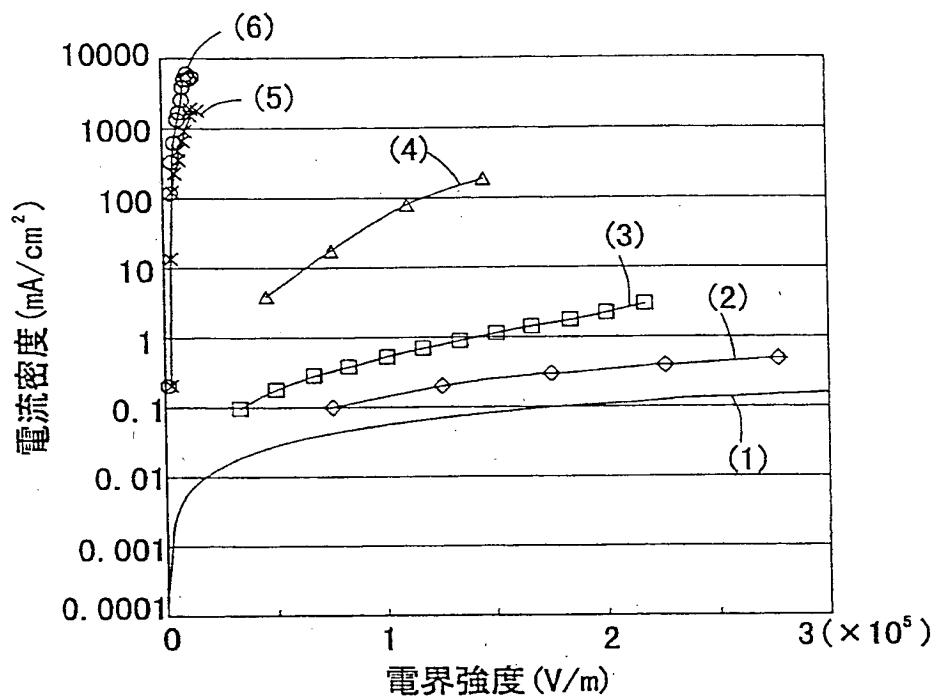
14/17

## 第 15 図

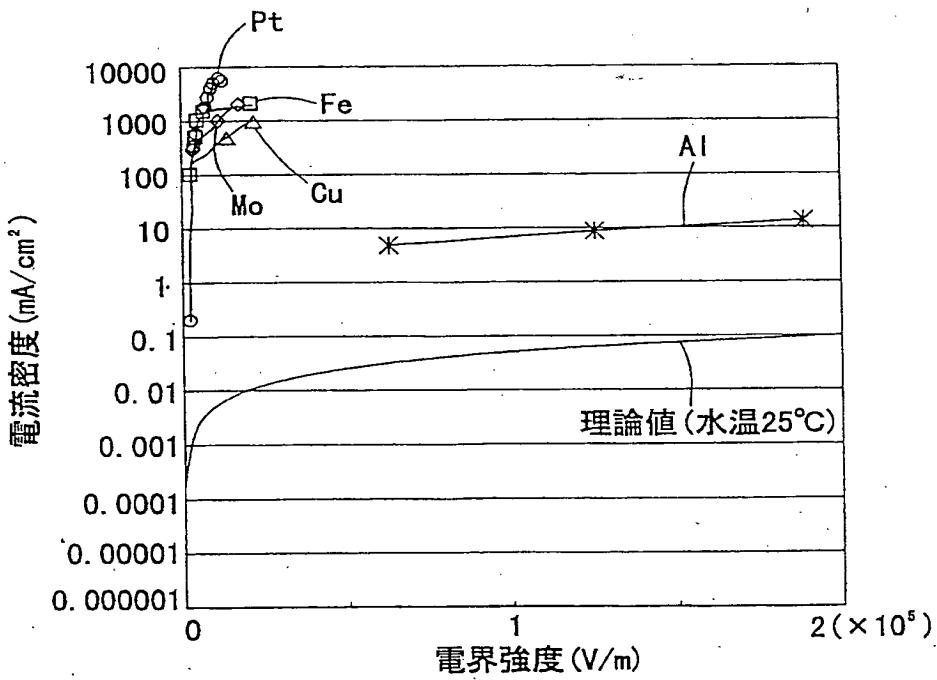


15/17

第 16 図

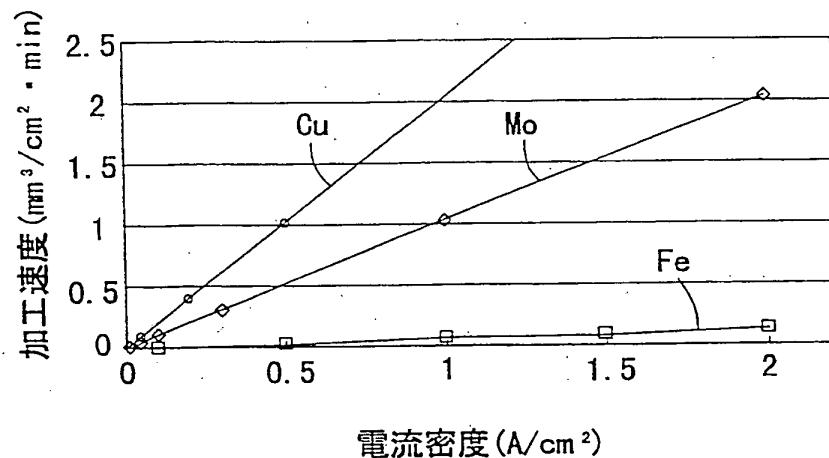


第 17 図

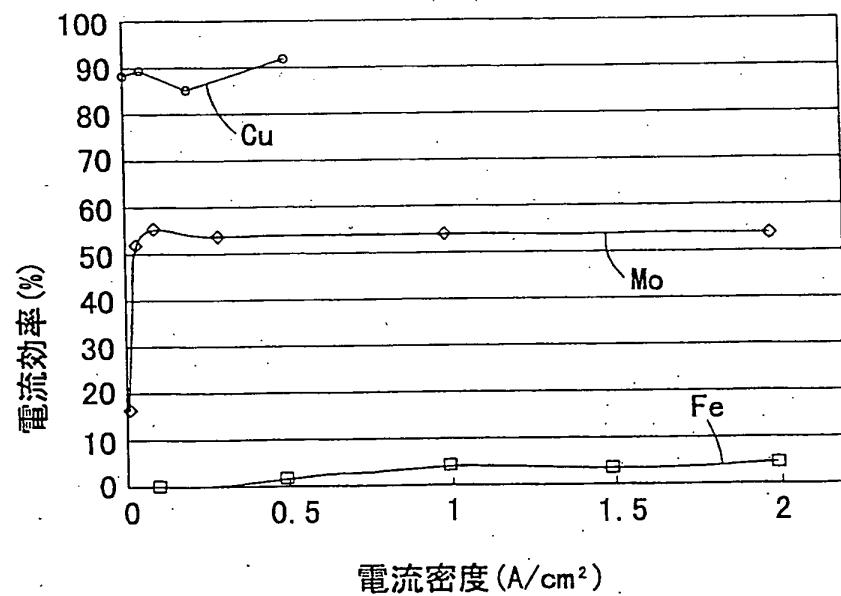


16/17

第 18 図

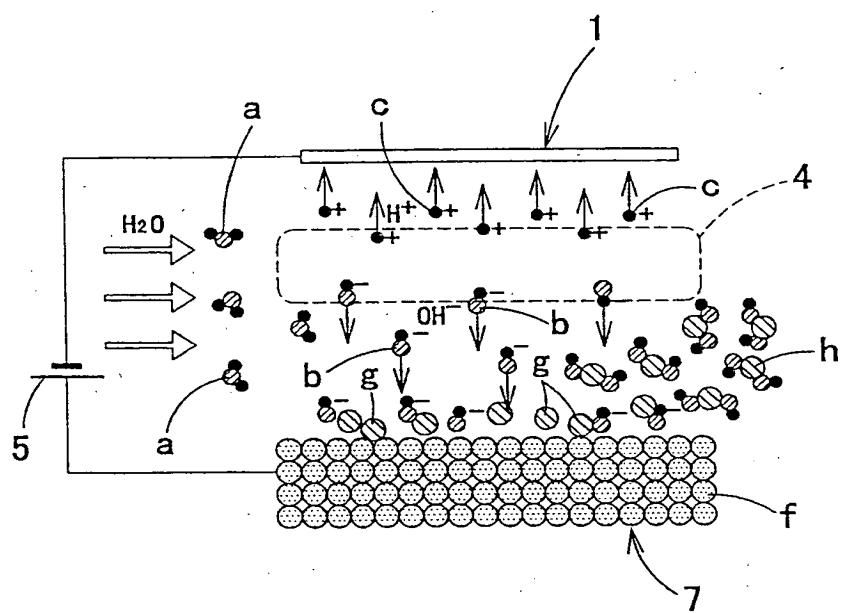


第 19 図



17/17

## 第 20 図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06829

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 Int.Cl<sup>7</sup> H01L 21/3063, 21/304, 21/316,  
 Int.Cl<sup>7</sup> C25D 11/32, B08B 3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

 Int.Cl<sup>7</sup> H01L 21/3063, 21/304, 21/316,  
 Int.Cl<sup>7</sup> B08B 3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 2-54800, A (Mitsubishi Electric Corporation), 23 February, 1990 (23.02.90), Full text (Family: none)	1-16
A	JP, 63-306630, A (NEC Corporation), 14 December, 1988 (14.12.88), Full text (Family: none)	1-16
A	EP, 1947344, A (Atlantic Richfield Co.), 17 September, 1986 (17.09.86), Full text & JP, 61-214584, A Full text & US, 4599154, A	1-4
A	JP, 9-36079, A (Fürontetsuku K.K.), 07 February, 1997 (07.02.97), Full text & KR, 97008390, A	1-16

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search  
23 February, 2000 (23.02.00)Date of mailing of the international search report  
29 February, 2000 (29.02.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office  
Facsimile No.Authorized officer  
Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/06829

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. C17 H01L 21/3063, 21/304, 21/316,  
 Int. C17 C25D 11/32, B08B 3/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. C17 H01L 21/3063, 21/304, 21/316,  
 Int. C17 B08B 3/10

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国実用新案登録公報	1996-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 2-54800, A (三菱電機株式会社) 23.2月.1990(23.02.90), 全文, (ファミリーなし)	1-16
A	JP, 63-306630, A (日本電気株式会社) 14.12月.1988(14.12.88), 全文, (ファミリーなし)	1-16
A	EP, 1947344, A (Atlantic Richfield Co.) 17.9月.1986(17.09.86), 全文 & JP, 61-214584, A, 全文 & US, 4599154, A	1-4
A	JP, 9-36079, A (株式会社フロンティック) 7.2月.1997(07.02.97), 全文 & KR, 97008390, A	1-16

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

23.02.00

## 国際調査報告の発送日

29.02.00

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

今井 淳一

4R 9631

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3470